

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001627556

WPI Acc No: 1976-61986X/\*197633\*

**Para-substd aniline cpds - contg piperazinium quaternary gps., useful  
developers in colour photography**

Patent Assignee: KODAK PATHE (EAST )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>FR 2288093</u>	A	19760618			197633	B

Priority Applications (No Type Date): FR 7434552 A 19741015

Abstract (Basic): FR 2288093 A

Para-substd. anilines of formula (I) (where D = OH, substd. amino or piperazindium gp. and R2 = H, alkyl or alkoxy gp., R = a carbonyl piperazinium gp. (II) when D = OH R2 when D is a substd. amino gp. (III) or piperazinium gp. (IV) n = 0, 1 or 2, R1 = alkyl, R3 = alkyl or sulphoalkyl gp. and X- = an anion, this anion being included in R3 when the latter is a sulphoalkyl gp.), are useful as colour developers in classical colour photographic and diffusion transfer processes.

Derwent Class: E13; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07C-103/50; C07D-241/04; C07D-295/10; G03C-007/30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 288 093

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 74 34552**

(54) Nouveaux composés chimiques du groupe des anilines para-substituées et leurs applications,  
notamment en photographie.

(51) Classification internationale (Int. Cl.?) C 07 D 295/10; C 07 C 103/50; C 07 D 241/04;  
G 03 C 7/30.

(22) Date de dépôt ..... 15 octobre 1974, à 11 h 12 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 14-5-1976.

(71) Déposant : Société dite : KODAK-PATHE, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Marc Delaire. Département des brevets et licences Kodak-Pathé.

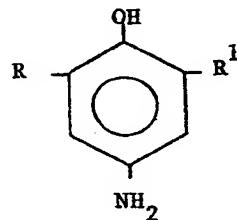
D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention, due à la collaboration de Monsieur Pierre, Daniel Collet, de Monsieur Marcel, André Compère et de Monsieur Albert, Joseph Chambonnet, et réalisée dans les services de la Demanderesse, est relative à de nouveaux composés chimiques du groupe des anilines para-substituées et à leurs applications, notamment en photographie.

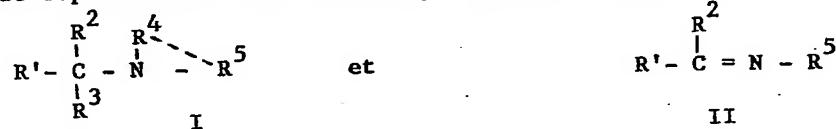
Dans les procédés de photographie en couleurs, on utilise habituellement des développeurs du type des p-phénylène-diamines qui, par réaction avec des coupleurs chromogènes, forment des images de colorants. Ces procédés sont décrits par exemple, dans "Encyclopedia of Chemical Technology" Vol. 5, 10 p. 812-845 (1964) de Thirtle. Pendant le développement chromogène, les halogénures d'argent, en présence de l'image latente, sont réduits en argent métallique par le développeur chromogène, qui est ainsi oxydé. Les produits d'oxydation du développeur chromogène couplent ensuite avec des composés formateurs de colorants, tels que des coupleurs, pour former une image de colorants correspondant à l'image argentique.

On utilise également dans les procédés de photographie en couleurs des développeurs du type des p-aminophénols. Par exemple, au brevet belge 594 117, on décrit des développeurs de la série des p-aminophénols de formule :

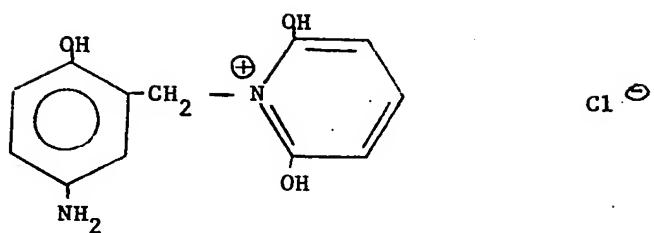
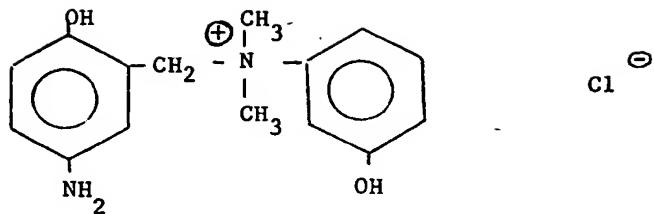


où R est un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alkoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R<sup>1</sup> un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone tels qu'un groupe méthyle, éthyle, isopropyle ou un groupe alkoxy de 1 à 4 atomes de carbone.

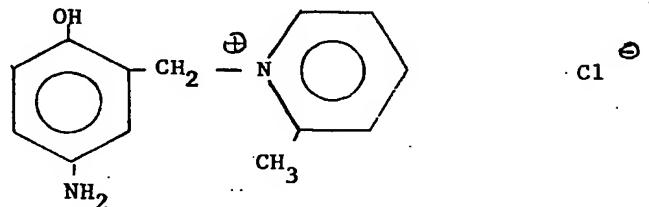
On décrit également au brevet français 2134 460 un nouveau procédé pour préparer des images photographiques qui met en oeuvre des composés tels que ceux que représentent les formules générales ci-après



où l'atome d'azote peut être un ammonium quaternaire. Des exemples de ces composés correspondent aux formules suivantes :



On décrit aussi au brevet français 2148 463 un procédé pour préparer des indophénoxydes d'onium et les développateurs utiles selon ce procédé de préparation. Parmi ces développateurs, on mentionne, par exemple, le composé de formule suivante :



5 Les développateurs dérivés du p-aminophénol sont cependant moins utilisés que ceux du groupe des p-phénylénediamines, car les colorants qu'ils donnent sont instables. Les mécanismes de formation des colorants n'ont été mis en évidence que récemment lors de l'étude des procédés de photographie par transfert. Les p-phénylénediamines et les p-aminophénols réagissent par le groupement amine libre, car il est nécessaire qu'au moins l'un des groupements amine de la p-phénylénediamine et le groupement amino du p-aminophénol ne soient pas substitués.

10 Il est donc souhaitable de mettre au point des développateurs qui permettent d'obtenir dans un développement chromogène classique ou par diffusion-

transfert des colorants stables.

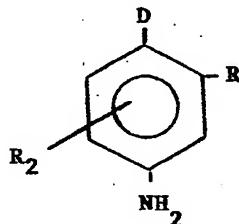
Il serait souhaitable aussi de mettre au point des développateurs qui permettent, notamment lorsqu'il s'agit de procédé par diffusion-transfert, de supprimer les colorations parasites dans les plages de petite densité, les produits d'oxydation du développement ne se mordançant pas sur la couche dans laquelle se forme l'image.

La présente invention a donc pour objets :

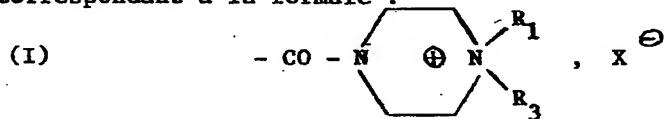
- de nouveaux composés chimiques du groupe des anilines para-substituées notamment comme développateurs photographiques chromogènes pour les procédés photographiques en couleurs classiques et pour les procédés en couleurs par diffusion-transfert,

- de nouveaux révélateurs contenant ces nouveaux composés et un procédé pour former une image photographique en couleurs au moyen de tels révélateurs.

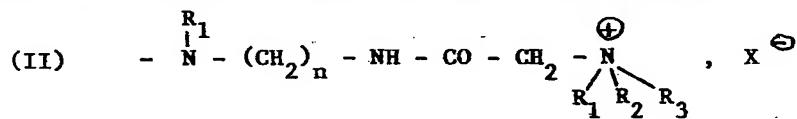
Les nouveaux composés chimiques du groupe des anilines para-substituées suivant l'invention, sont représentés par la formule suivante :



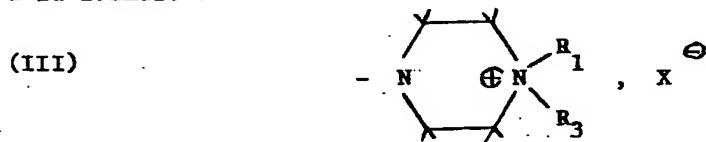
où D est un groupe hydroxyle, amino substitué ou pipérazinium et R<sub>2</sub> un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alkoxy et R un groupe pipérazinium carbonyle lorsque D est un groupe hydroxyle, R étant un groupe R<sub>2</sub> lorsque D est un groupe amino substitué ou pipérazinium, le groupe pipérazinium carbonyle représenté par R correspondant à la formule :



le groupe amino substitué représenté par D correspondant à la formule :



(n étant égal à 0,1 ou 2), et le groupe pipérazinium représenté par D correspondant à la formule :



$R^1$  représentant dans les formules précédentes un groupe alkyle,  $R^3$  un groupe alkyle ou sulfoalkyle et  $X^-$  un anion, cet anion étant inclus dans  $R^3$  lorsque celui-ci représente un groupe sulfoalkyle. Les groupes alkyle et alkoxy que peuvent représenter  $R^1$  et  $R^3$  sont de préférence des groupes inférieurs tels que méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy ou propoxy; le nombre des atomes de carbone doit être tel qu'il ne modifie pas la solubilité du composé et éventuellement ne lui confère pas de propriétés tensioactives indésirables. Parmi les anions que représente éventuellement  $X$ , on peut citer des anions minéraux tels que le bromure, chlorure, perchlorate etc. ou des anions organiques tels que paratoluènesulfonate etc.

Des exemples de nouveaux composés contenant les groupements de formules I, II et III, avantageusement utilisables comme développateurs chromogènes sont les suivants :

Numéro	Développateur chromogène
1	Paratoluènesulfonate de $N'-($ hydroxy-2-méthyl-3-amino-5-benzoyl)- $N,N$ -diméthylpipérazinium.
2	Anhydrohydroxyde de $N-($ hydroxy-2-méthyl-3-amino-5-benzoyl- $N'$ -méthyl- $N'$ - $\gamma$ -sulfopropylpipérazinium.
3	Bromhydrate du bromure de $N-($ hydroxy-2-méthoxy-4-amino-5-benzoyl)- $N',N'$ -diméthylpipérazinium.
4	Bromure de $N-($ hydroxy-2-bromo-3-méthoxy-4-amino-5-benzoyl)- $N',N'$ -diméthylpipérazinium.
5	Bromhydrate de bromure de $N-($ hydroxy-2-méthyl-4-amino-5-benzoyl)- $N',N'$ -diméthylpipérazinium.
6	Bromure de $N-($ hydroxy-2-bromo-3-méthyl-4-amino-5-benzoyl)- $N',N'$ -diméthylpipérazinium
7	Di-paratoluènesulfonate de $N-($ para-aminophényl)- $N',N'$ -diméthylpipérazinium. <i>exclu de la rev. 23.</i>
8	Bromure de $\beta-($ N-éthyl-p-amino-métatoluidino)-éthylacétamido-triéthylammonium.

Les nouveaux composés chimiques suivant l'invention trouvent notamment une application précieuse dans l'industrie photographique. Pour utiliser les nouveaux composés chimiques correspondant aux formules ci-dessus, comme développateurs chromogènes, il est avantageux de les mettre en oeuvre, sous forme de révélateurs chromogènes, en solutions aqueuses basiques. La concentration en développateur chromogène utile suivant l'invention peut varier considérablement, mais elle doit être compatible avec la solubilité du produit au pH utilisé. Les révélateurs mis en oeuvre suivant l'invention contiennent avantageusement d'autres adjutants, par exemple des sels de métaux alcalins tels que des chlorures, des bromures, des iodures, des sulfites, des sulfates, des carbonates, des hydroxydes, des métaborates, des phosphates, etc, ainsi que n'importe quel sel permettant de tamponner la solution à un pH basique, de l'éthylène diamine, de l'acide citrazinique, des inhibiteurs de voile, tels que le 5-nitro benzimidazole, des développateurs auxiliaires tels que les 1-phényl-3-pyrazolido-

nes, des stabilisants, des développateurs tels que la diéthylhydroxylamine, la dihydroxyacétone, le glycolaldéhyde, le glycéroldéhyde, l'acide dihydroxymélique, etc, des agents séquestrants, etc.

Le procédé selon l'invention pour former une image en couleurs dans un produit photographique consiste à traiter ce produit après exposition, en présence d'un coupleur chromogène, par un révélateur selon l'invention, de telle sorte que le coupleur chromogène couple avec le développateur, contenu dans le révélateur, et qui a été oxydé par l'image latente formée au cours de l'exposition, pour obtenir finalement une image de colorant.

10 Selon un mode de réalisation, on forme une image de colorant diffusible que l'on reporte sur une couche réceptrice.

Les coupleurs formateurs de colorants utiles pour la mise en œuvre de ce mode de réalisation selon l'invention comprennent n'importe quel coupleur utile en inversion-transfert décrit dans la technique antérieure.

15 Ces coupleurs chromogènes sont initialement indiffusibles dans des émulsions photographiques, mais ils forment des colorants diffusibles au cours du développement par les développateurs de l'invention. De tels coupleurs comprennent ceux que représentent les formules :

COL - CHAI - (COUP - LEST)<sub>n</sub>  
20 et LEST - CHAI - (COUP - SOL)<sub>n</sub>

où COL est un groupement colorant contenant un radical acide solubilisant, CHAI est un chaînon tel que - N = N -, azoxy, mercuri, oxy, alkylidène, thio ou dithio,

25 COUP est un coupleur chromogène photographique tel que 5 - pyrazolone, le coupleur étant substitué dans la position de couplage par le radical CHAI. LEST est un groupe ballast, ou lest assurant le caractère indiffusible, SOL est un groupement solubilisant acide ou un atome d'hydrogène et n est un nombre entier égal à 1 ou 2 quand CHAI représente un radical alkylidène, et il est égal à 1 quand CHAI représente, par exemple, un radical azo, 30 azoxy, mercuri, oxy, thio ou dithio. On décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 227 550 des coupleurs de ce type.

On peut utiliser les développateurs selon l'invention dans des procédés classiques de développement chromogène, aussi bien que dans des procédés par diffusion-transfert.

35 On décrit ci-après la préparation de nouveaux composés suivant l'invention.  
Préparation du composé 1 : p-tolène-sulfonate de N' (hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl) -N,N-diméthylpipérazinium.

a) - Préparation du (N-méthyl pipérazino carbonyl)-2-méthyl-6-phénol.

À une suspension de 46 g (0,3 mole) d'acide ortho-crésotinique dans 300 ml.

d'hexane, 60 ml de chloroforme et 1 g de diméthylformamide, on ajoute goutte à goutte 36 g de chlorure de thionyle. On agite et on chauffe à reflux pendant 1 h.

On agite encore pendant 15 h à la température ambiante. A la fin de ces 15 h, la réaction est terminée et on peut le constater par une dissolution complète du produit. On évapore sous vide et on obtient le chlorure d'acide que l'on utilisera brut dans le reste de la synthèse. On met le chlorure d'acide en solution dans 300 ml d'éther éthylique anhydre, puis on ajoute lentement, sous agitation, 60 g de N-méthylpipérazine (0,6 mole). Une réaction exothermique se déclenche. Après 2 h de contact à reflux, on essore. On obtient l'amide en concentrant à sec la solution éthérée. On élimine les dernières traces de solvant sous vide.

10 b) - Préparation du (N-méthylpipérazino carbonyl)-2-phénylazo-4-méthyl-6- phénol,

On introduit lentement une solution aqueuse de chlorure de benzène diazoium (0,3 mole dans 150 ml) dans une solution agitée et refroidie à +5°C de la 15 totalité du composé brut obtenu sous a), dissous dans 300 ml d'eau et de 20 g d'hydroxyde de sodium. On agite pendant 1 h, puis on fait passer un courant d'anhydride carbonique pour neutraliser complètement le milieu. Le colorant précipite sous la forme d'une huile qui cristallise après un repos prolongé. On 20 l'essore et on le recristallise dans l'acétone. On obtient 66 g de colorant (rendement de 66/100)

L'analyse indique que le composé cristallise avec une molécule d'eau.

$C_{19}H_{24}N_4O_3$	: pourcentage calculé : C 64,04	H 6,74	N 15,73
	trouvé : 64,09	6,80	15,49

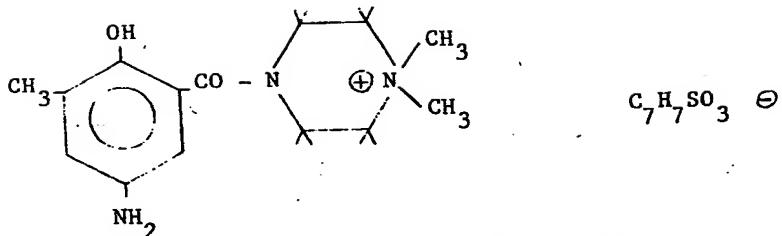
c) - Préparation du paratoluène sulfonate de N'- (hydroxy-2-méthyl-3-phénylazo-5-benzoyl)-N,N-diméthylpipérazinium

A une solution de 35,6 g (0,1 mole) du composé préparé sous b), dans 60 ml d'acetonitrile, on ajoute 20,4 g (0,11 mole) de paratoluène sulfonate de méthyle. Une réaction exothermique se développe et on porte le solvant à ébullition. En 25 même temps, le sel quaternaire précipite. Pour terminer la réaction, on chauffe à reflux pendant 1 h. On refroidit, on essore et on lave abondamment à l'éther. On obtient 49 g du composé brut. On recristallise dans 400 ml d'éthanol, on obtient 43 g d'un produit cristallin orangé (rendement de 825/1000)

Analyse  $C_{27}H_{34}N_4O_6S$  : pourcentage calculé : S 6,12

30 trouvé : 6,19 - 6,06

d) - Préparation du paratoluène sulfonate de N'-(hydroxy-2-méthyl-3-amino-5-benzoyl)-N,N-diméthyl pipérazinium



On met 15,75 g (0,03 mole) du composé préparé sous c) en solution dans 300 ml d'eau distillé. On ajoute 0,5 g de catalyseur à 5/100 de palladium adsorbé sur du carbone. On chauffe à 40°C et sous une pression normale d'hydrogène. L'absorption de 1 500 ml d'hydrogène est très rapide et on constate la fin de la réduction par la décoloration totale du milieu en une demi-heure. On refroidit, on filtre le catalyseur et on évapore la solution à sec. On obtient ainsi 13 g d'un composé cireux de couleur rose pâle très hygroscopique, (rendement de 100/100). Par recristallisation dans l'alcool isopropylique, on obtient un produit bien recristallisé qui n'est plus hygroscopique et dont le point de fusion est de 223°C-224°C.

10 Analyse  $C_{21}H_{29}N_3O_5S$  : pourcentage calculé : C 57,93 H 6,65 N 9,65 S 7,35  
trouvé : 57,84 6,84 9,49 7,33

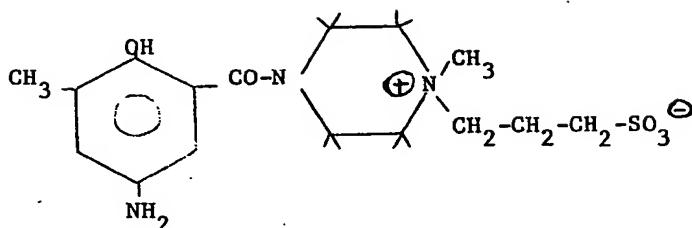
15 Préparation du composé 2 : anhydro-hydroxyde de N-(hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl)-N'-méthyl-N''-sulfonylpropyl pipérazinium  
a) - Préparation de l'anhydro hydroxyde de N-(hydroxy-2 méthyl-3 phénylazo-5 benzoyl)-N'-méthyl-N''-sulfonylpropyl pipérazinium.

20 A une solution de 17,8 g (0,05 mole) du composé qui est le (N-méthyl-pipérazino carbonyl)-2-phénylazo-4 méthyl-6 phénol dans 50 ml d'acetonitrile, on ajoute 6,2 g de  $\gamma$ -propane sultone et on chauffe à reflux pendant 2 h. On refroidit, puis on essore le précipité cristallin, que l'on a lavé à l'éther éthylique. On sèche sous vide et on obtient 21 g de produit brut, (rendement de 91/100).

25 Analyse  $C_{22}H_{28}N_4O_5S$  : pourcentage calculé : S 6,95  
trouvé : 6,94

b) - Préparation de l'anhydro hydroxyde de N-(hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl)-N'-méthyl-N''-sulfonylpropyl pipérazinium  
On procède à la réduction catalytique sous une pression normale d'hydrogène, en présence de 0,5 g de catalyseur à 5/100 de palladium adsorbé sur du carbone, de 18,4 g (0,04 mole) du composé précédent en suspension dans 200 ml d'eau distillée à 40°C. Après absorption de 2120 ml, la décoloration est totale et le produit est entièrement dissous. On refroidit, on filtre le catalyseur, on con-

centre et on sèche sous vide. On obtient 13 g du composé cristallin représenté par la formule :



Le rendement est de 89/100 .

Préparation du composé 3 : bromhydrate de bromure de N-(hydroxy-2 méthoxy-4 amino-5 benzoyl)-N',N'-diméthyl pipérazinium

a) - Préparation du (N-méthyl pipérazinocarbonyl)-2 méthoxy-5 phénol

On ajoute 148 g de chlorure de thionyle à une suspension de 93,5 g d'acide hydroxy-2-méthoxy-4-benzofrique dans 800 ml d'éther de pétrole, 200 ml de chloroforme et 7 ml de diméthylformaldéhyde. Ensuite, on chauffe à reflux pendant 2 h et on concentre sous vide en utilisant un évaporateur rotatif. Le chlorure d'acide que l'on obtient ainsi est sous forme d'une huile visqueuse est utilisé brut dans l'opération suivante.

On met 65 g du chlorure d'acide, obtenu précédemment, en solution dans 800 ml d'éther sec, puis on ajoute, goutte à goutte, 70 g de N-méthyl-pipérazine en maintenant la température à environ 30°C. On agite toute une nuit à la température ambiante. On filtre sur un filtre de buchner le précipité blanc qui s'est formé. On lave celui-ci abondamment à l'eau froide sur le filtre et on le séche dans un dessicteur. On obtient 72 g d'un produit blanc qui fond à 136°C (rendement de 66/100).

Analyse C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O : Pourcentage calculé : C 62,4 H 7,19 N 11,21  
trouvé : 61,9 7,06 11,13

b) - Préparation du (N-méthyl pipérazinocarbonyl)-2 phénylazo-4 méthoxy-5 phénol

A partir de 9,1 g d'aniline, on prépare une solution de chlorure de phényl-diazonium par un procédé classique et on l'ajoute à une solution de 25 g de (N-méthyl pipérazinocarbonyl)-2 méthoxy-5 phénol et de 4 g d'hydroxyde de sodium et 5,3 g de carbonate de sodium dans 100 ml d'eau, tout en maintenant la température inférieure à environ 5°C. On agite toute une nuit. On neutralise avec de la glace carbonique. Le colorant précipite et on le filtre sur un filtre de buchner. On le lave à l'eau froide, on le filtre et on le recristallise dans l'éthanol (2 ml/g). On obtient ainsi 21 g d'un produit jaune (rendement de 595/1000).

Analyse  $C_{27}H_{32}N_4O_6S$  ( $M=540$ ) : Pourcentage calculé : C 60,0 H 5,93 N 9,64  
trouvé : 59,7 5,81 9,72

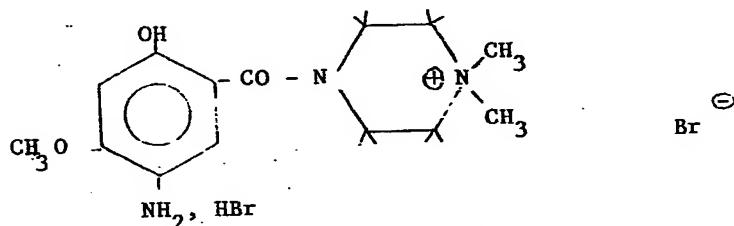
d) - Préparation du bromure de N,N-diméthyl-N'-(hydroxy-2 bromo-3 méthoxy-4 phénylazo-5 benzoyl) pipérazinium.

On ajoute goutte à goutte, tout en agitant, 4,6 g de brome à un mélange de 15,5 g de paratoluènesulfonate de N,N-diméthyl-N'-(hydroxy-2 méthoxy-4 phénylazo-5 benzoyl) pipérazinium, de 2,35 g d'acétate de sodium anhydre et 60 ml d'acide acétique ; la température est inférieure à 25°C. Ensuite, on agite pendant 5 1 h. On filtre sur un filtre de Büchner le produit orangé qui précipite, puis on le sèche dans un dessicteur. On recristallise le produit dans l'éthanol et on le lave à l'acétone. On obtient ainsi 10,5 g d'une poudre orangée (rendement de 69/100).

Analyse  $C_{20}H_{24}Br_2N_4O_3$  ( $M=528$ ) : Pourcentage calculé : Br 30,3  
trouvé : 28,96

Le spectre RMN montre que l'on obtient un produit pur à 90/100. On ne peut 10 pas éliminer l'impureté par recristallisations successives.

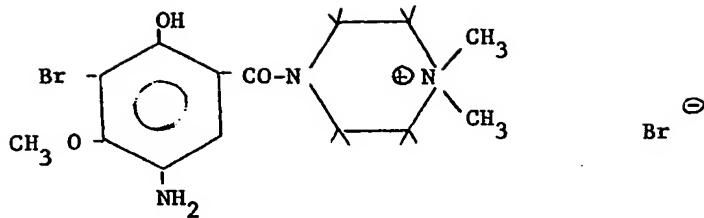
e) - Préparation du bromhydrate de bromure de N-(hydroxy-2 méthoxy-4 amino-5 benzoyl)-N',N'-diméthyl pipérazinium



On met 10,5 g du composé préparé précédemment sous d) en solution dans 250 ml d'eau, puis on hydrogène en utilisant une pression normale et la température ambiante en présence de 1 g d'un catalyseur de palladium adsorbé sur du carbone. Après une heure d'absorption, la solution est décolorée. On filtre sur un filtre de Büchner puis on concentre le filtrat à l'évaporateur rotatif. On ajoute de l'éthanol. Le résidu huileux que l'on obtient cristallise. On sèche le produit blanc obtenu en dessicteur. On obtient ainsi 6,3 g du produit (rendement de 64/100).

Analyse  $C_{14}H_{21}Br_2N_3O_3$  ( $M=439$ ) : Pourcentage calculé : Br 36,5  
trouvé 36,52

20 Préparation du composé 4 : bromure de N-(hydroxy-2 bromo-3 méthoxy-4 amino-5 benzoyl)-N',N'-diméthyl pipérazinium



On hydrogène à la température et à la pression ambiantes 20 g de bromure de N,N-diméthyl-N'-(hydroxy-2 bromo-3 méthoxy-4 phénylazo-5 benzoyl) pipérazinium en solution dans 250 ml d'eau, en présence de 5 % de catalyseur (nickel de Raney). La solution se décolore, puis on la filtre et on concentre le filtrat à l'évaporateur rotatif. Le résidu que l'on obtient a tendance à se colorer et on le recristallise dans l'éthanol. Il est nécessaire d'amorcer la recristallisation avec de l'éther pur. Après deux recristallisations, le produit titre 94/100 (dosage acidimétrique). Le rendement est de 35/100.

5 10 Préparation du composé 5 : bromhydrate de bromure de N-(hydroxy-2 méthyl-4 amino-5 benzoyl)-N',N'-diméthylpipérazinium

a) - Préparation du (N-méthyl pipérazinocarbonyl)-2-méthyl-5 phénol

A une suspension de 152 g d'acide hydroxy-2-méthyl-4-benzofque dans 1080 ml d'éther de pétrole, 270 ml de chloroforme et 7 ml de diméthylformamide, on ajoute 129 g de chlorure de thionyle. Ensuite, on chauffe à reflux pendant 2h, ce qui permet au produit solide de passer en solution. On concentre sous vide à l'évaporateur rotatif. L'huile restante cristallise. On utilise brut dans l'opération suivante le chlorure d'acide ainsi obtenu.

20 25 On ajoute goutte à goutte 100 g de N-méthyl-pipérazine, tout en maintenant la température voisine de 30°C, à 85 g du chlorure d'acide préparé précédemment, en suspension dans 1 500 ml d'éther éthylique. On agite pendant 4 h. On filtre le précipité qui se forme sur un filtre de buchner, puis on le lave abondamment à l'eau froide. On sèche dans un dessicateur ; on obtient 82 g d'un produit blanc qui fond à 128°C (rendement de 70/100).

Analyse C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M=234) : pourcentage calculé : C 66,6 H 7,7 N 11,96

trouvé : 64,7 7,58 11,97

25 30 b) - Préparation du (N-méthyl pipérazinocarbonyl)-2-(dichloro-2,5- phényla- zo)-4-méthyl-5 phénol.

On ajoute à une solution de 46,8 g de (N-méthyl pipérazinocarbonyl)-2-méthyl-5-phénol dans 500 ml d'une solution aqueuse 2 N d'hydroxyde de sodium, une solution de chlorure de dichloro-2,5-phénylazonium préparée à partir de 32,4 g de dichloro-2,5-aniline, en maintenant la température inférieure à 10°C. On agite pendant 3 h, on neutralise avec de la glace carbonique, et on filtre

sur un filtre de buchner le précipité qui se forme. On obtient ainsi 76 g d'un produit, qui fond à 212°C, et est très peu soluble dans la plupart des solvants (rendement de 53/100). On purifie le produit par chauffage dans l'acétone à ébullition (l'acétone est un solvant dans lequel le produit obtenu est très peu soluble).

5 Analyse  $C_{19}H_{20}Cl_2N_4O_2$  (M=407) :

Pourcentage calculé : C 56,05 H 4,91 N 13,75 Cl 17,44

trouvé : 55,52 4,84 13,69 18,16

10 c) - Préparation du paratoluène sulfonate de N,N-diméthyl-N'-[hydroxy-2 méthyl-4 (dichloro-2,5-phénylazo)-5 benzoyl] pipérazinium.

On chauffe au reflux de l'acetonitrile, pendant 3 h, un mélange de 20,4 g de (N-méthylpipérazinocarbonyl)-2-(dichloro-2,5-phénylazo)-4-méthyl-5 phénol et 10 g de paratoluènesulfonate de méthyle dans 60 ml d'acetonitrile. On refroidit, puis on filtre sur un filtre de buchner et on lave abondamment le sel quaternaire à l'éther anhydre, puis avec 200 ml d'éthanol à l'ébullition. Le rendement est pratiquement quantitatif.

15 Analyse  $C_{27}H_{30}Cl_2N_4O_5S$  (M=593) :

Pourcentage calculé : C 54,63 H 5,05 N 9,44 S 5,39 Cl 11,97

trouvé : 54,19 5,10 9,95 5,43 11,95

20 d) - Préparation du bromure de N,N-diméthyl-N'-[hydroxy-2 bromo-3 méthyl-4 (dichloro-2,5-phénylazo)-5 benzoyl] pipérazinium.

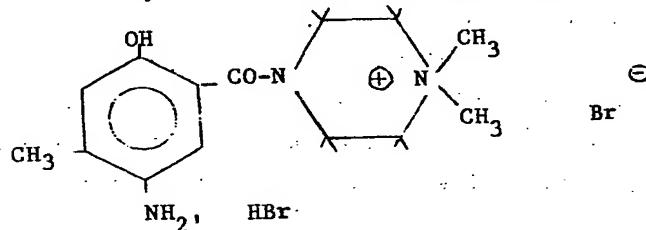
On ajoute goutte à goutte 4,8 g de brome, tout en maintenant la température inférieure à 20°C, à un mélange de 18 g de paratoluène sulfonate de N,N-diméthyl-N'-[hydroxy-2 méthyl-4(dichloro-2,5-phénylazo)-5 benzoyl] pipérazinium, de 2,5 g d'acétate de sodium anhydre et de 50 ml d'acide acétique. On chauffe ensuite pendant 3 h à 80°C, puis on laisse reposer toute une nuit à la température ambiante. On filtre le produit formé sur un filtre de buchner, puis on le lave abondamment à l'éther anhydre, et on le recristallise dans du méthanol. On obtient ainsi 8,2 g de produit jaune (rendement de 47/100).

30 Analyse  $C_{20}H_{21}Br_2Cl_2N_4O_2$  (M=580) :

Pourcentage calculé : C 41,4 H 3,62 N 9,65 Cl 12,25 Br 27,6

trouvé : 40,8 3,59 9,71 12,58 24,2

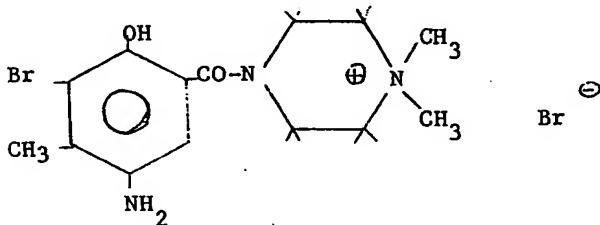
e) - Préparation du bromhydrate de bromure de N-(hydroxy-2 méthyl-4 amino-5 benzoyl)-N',N'-diméthylpipérazinium



On hydrogène sous pression et à température ambiante 4,5 g de bromure de N,N'-diméthyl-N-[hydroxy-2 bromo-3 méthyl-4 (dichloro-2,5-phénylazo)-5 benzoyl]pipérazinium en solution dans 300 ml d'eau. Après absorption de 800 ml d'hydrogène en 2 h, on filtre sur un filtre de buchner et on concentre le filtrat incolore à l'évaporateur rotatif. L'huile restante cristallise par addition d'isopropanol. On lave l'isopropanol à l'éther anhydre et on obtient 2,5 g d'une poudre blanche.

L'analyse élémentaire et le dosage acidimétrique indiquent que le produit obtenu n'est pas le dérivé bromé sur le noyau, mais le bromhydrate du dérivé non bromé.

Préparation du composé 6 : bromure de N-(hydroxy-2 bromo-3 méthyl-4 amino-5 benzoyl)-N',N'-diméthylpipérazinium



On prépare du bromure de N-(hydroxy-2 bromo-3 méthyl-4 phénylazo-5 benzoyl) N',N'-diméthyl pipérazinium suivant le procédé décrit pour préparer le bromure de N',N'-diméthyl-N-[hydroxy-2 bromo-3 méthyl-4 (dichloro-2,5-phénylazo)-5 benzoyl]pipérazinium.

On prend 5,5 g de ce composé et on le met en solution dans 300 ml d'éthanol. On hydrogène à température et pression ambiante, en présence de 10 % de nickel de Raney. On filtre sur un filtre de buchner et on concentre le filtrat à l'évaporateur rotatif. On lave le résidu à l'éther anhydre et on sèche en dessicateur. Le produit clair que l'on obtient noircit à l'air. Le dosage acidimétrique indique un titre de 80/100. On essaie le produit à l'état brut. Le rendement est de 33/100.

Préparation du composé 7 : di-paratoluènesulfonate de N-(paraaminophényl)N',N'-diméthyl pipérazinium

20 a) Préparation de la N-méthyl-N'-(4-nitrophényl)pipérazine

On chauffe à reflux pendant 24 h un mélange de 78,5 g de paranitrochlorobenzène (0,5 mole), de 50 g de N-méthyl pipérazine (0,5 mole), et de 42 g de NaHCO<sub>3</sub> dans 200 ml d'acétonitrile. On verse le produit après l'avoir refroidi dans 2 l d'eau. On filtre pour séparer le solide. On extrait ce dernier composé par 750 ml d'une solution normale d'acide chlorydrique. On élimine par filtration un composé légèrement insoluble. On neutralise par l'ammoniaque concentrée, le composé brut précipite et on le recristallise dans l'éthanol. On obtient

37 g de produit (rendement de 33/100). Le point de fusion du composé est de 108°C.

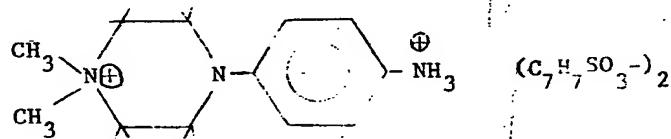
b) Préparation du paratoluènesulfonate de N-diméthyl-N'-(paranitrophényl)-pipérazinium

On mélange 34,5 g du composé préparé précédemment (0,155 mole) et 29 g de paratoluènesulfonate de méthyle dans 100 ml d'acetonitrile, puis on chauffe à reflux pendant 4 h. On refroidit, on essore et on lave à l'éther. On obtient 62 g de produit, c'est-à-dire un rendement de 98/100.

Analyse  $C_{19}H_{25}N_3O_5S$  : Pourcentage calculé : C 56,01 H 6,14 N 10,31  
trouvé : 56,05 6,14 10,36

c) Préparation du paratoluène sulfonate de N-(paraaminophényl)-N', N'-diméthyl pipérazinium

On met en solution 62 g du composé préparé précédemment (0,155 mole) dans 155 ml d'une solution normale d'acide chlorhydrique (N), que l'on a dilué avec 100 ml d'eau. On ajoute 0,5 g de catalyseur à 5/100 de palladium adsorbé sur charbon et on hydrogène à température et pression normales. Pendant la réduction, on observe la cristallisation du chlorhydrate de l'amine. On réchauffe jusqu'à dissolution complète, on sépare le catalyseur par filtration, on concentre et on précipite à l'acétone. On essore et on recueille 61,5 g de produit, soit un rendement de 60/100 du produit cherché sous forme de di paratoluene sulfonate



Le reste du produit se retrouve sous forme de dichlorhydrate dans les jus acétонiques aqueux que l'on peut récupérer par évaporation sous vide (très hygroscopique)

Préparation du composé 8 : bromure de [β-(N éthyl-N-p-amino métatoluidino)éthyl acétamido] - triéthylammonium

a) Préparation du N-(β-bromoacétamido éthyl)-N-éthyl-m-toluidine

Dans une solution refroidie à -10°C de 178 g (1 mole) de N-éthyl-N-éthylamino-m-toluidine dans 750 ml de chlorure de méthylène, on ajoute 250 ml d'une solution décanormale d'hydroxyde de sodium. On agite énergiquement la solution et on ajoute lentement une solution de 202 g de bromure de bromacétyle dans 125 ml de chlorure de méthylène.

On laisse refroidir ensuite à +10°C et on ajoute 250 ml d'eau. On lave deux fois la phase aqueuse par 200 ml de chlorure de méthylène. On lave les extraits organiques trois fois par 500 ml d'eau, puis par 500 ml d'acide acétique à 1/100. On sèche sur du sulfate de magnésium et on évapore la solution à

sec. On cristallise le résidu dans l'éther isopropylique et on le décolore au noir animal, ce qui permet d'obtenir des cristaux blancs que l'on essore et que l'on sèche. On obtient 290 g de produit (rendement de 97/100). Le point de fusion du produit est de 95°C.

5 Analyse  $C_{13}H_{19}BrN_2O$  : Pourcentage calculé : Br 26,75 N 9,36  
trouvé : 26,65 9,35

b) Préparation de la phénylazo-4-N-(β-bromacétamidoéthyl)-N-éthyl-m-toluidine

On diazote à une température inférieure à 10°C par une solution de 72 g de nitrite de sodium dans 140 ml d'eau, une solution de 93 g (1 mole) d'aniline dans un mélange de 200 ml de HCl (10 N) et de 400 ml d'acide acétique. On verse la solution du sel de diazonium ainsi obtenue dans une solution froide de 299 g du composé préparé en a) dans 300 ml d'acide acétique. On laisse réagir 2 h à 0°C, puis on verse lentement tout en maintenant la température en dessous de 10°C une solution de 550 g d'hydroxyde de sodium dans 1 300 ml d'eau. On laisse ensuite décanter l'eau, et le goudron que l'on obtient cristallise quand on laisse reposer le mélange en présence d'éthanol (100ml). On essore et on recristallise dans du toluène. On obtient le produit purifié sous forme de cristaux orangés. On obtient 319 g de produit (rendement de 79/100). Le point de fusion du produit est de 110°C.

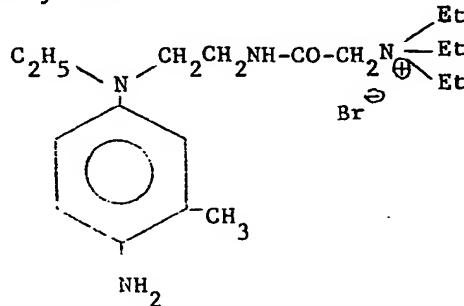
Analyse  $C_{19}H_{23}BrN_4O$  : Pourcentage calculé : Br 19,86 N 13,9  
trouvé : 19,90 13,7

c) Préparation du bromure de  $[\beta-(N\text{-éthyl-p-phénylazo métatoluidino})\text{-éthylacétamido}]$  triéthylammonium

On chauffe à reflux pendant la nuit une solution de 403 g (1 mole) du composé préparé en b) dans 2 000 ml d'acétone chauffé en présence de 300 ml de triéthylamine. On essore les cristaux obtenus, on les lave à l'éther et on les sèche. On obtient 408 g de produit (rendement de 81/100). Le point de fusion du produit est de 165°C.

30 Analyse  $C_{25}H_{38}BrN_5O$  : Pourcentage calculé : Br 15,90 N 13,88  
trouvé : 15,80 13,90

d) Préparation du bromure de  $[\beta-(N\text{-éthyl-N-p-amino métatoluidino})\text{éthylacétamido}]$  triéthylammonium



Une solution de 50,4 g (0,1 mole) du composé préparé en c) dans 200 ml d'éthanol est hydrogénée à 25°C sous une pression maximale d'environ 10 bars, en présence de catalyseur à 5/100 de palladium adsorbé sur du charbon. On filtre sous pression d'azote, on évapore le solvant et on lave le résidu par 5 fois 5 200 ml d'éther éthylique. On obtient des cristaux blancs qui sont très oxydables, on les essore rapidement, puis on les sèche. On obtient 40,3 g de produit (rendement de 97/100). Le point de fusion du produit est de 163°C.

Analyse  $C_{19}H_{35}BrN_4O$  : Pourcentage calculé : Br 19,3 N 13,5  
trouvé : 19,4 13,2

10 Les exemples suivants illustrent l'application photographique des nouveaux. composés suivant l'invention.

Exemple 1

A) On prépare trois produits photosensibles négatifs comprenant une couche d'émulsion photosensible aux halogénures d'argent dont le titre en argent est 15 de 10 mg/dm<sup>2</sup>, le titre en gélatine est de 25 mg/dm<sup>2</sup> et le titre en coupleur de 10 mg/dm<sup>2</sup>. Les trois produits photosensibles sont identiques, si ce n'est le coupleur, qui est respectivement le 1-hydroxy-4/[ $\alpha$ (3'pentadécyloxy)butyramido]-phénoxy-N-éthyl(2"-5"dicarboxy)-2 naphtanilide (bleu-vert), le 1-phényl-3(3,5-dicarboxy-anilino)-4-(m-octadécylcaramyl phénylthio)-5-pyrazolone (magenta) et 20 1'- $\alpha$ -pivaloyl- $\alpha$ (3 pentadécyloxy-4-nitro phénoxy)-4-sulfamyl-antanilide (jaune).

On expose le produit photographique dans un sensitomètre à densité variable, puis on le traite au contact d'une feuille transparente réceptrice d'image, composée d'une couche d'un polymère à groupe ammonium quaternaire : le chlorure de copoly [styrène-(N,N-diméthyl-N-benzyl-N-3 maléimidopropyl)ammonium] (couche de 25 mordançage) appliquée sur un support de triacétate, pendant 1 mn, à une température de 23°C, par une composition de traitement visqueuse contenant les constituants suivants :

	- Para-toluène sulfonate de N'(hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl) N-N diméthyl pipérazinium (composé n° 1)	0,05 M
30	- NaOH	0,5 M
	- hydroxyéthylcellulose (agent épaississant)	10 g/l
	- anti-oxygène (pipéridino-hexose-réductone)	0,8 g/l

On sépare ensuite la feuille réceptrice qui porte alors une image de colorant, de bonne qualité, négative par rapport à l'original. On lave la feuille réceptrice pendant 1 mn et on sèche. On mesure ensuite la densité maximale de l'image obtenue. On peut également déterminer par fluorescence X la masse d'argent développée pendant — 1 mn dans les films d'origine qui ont été fixés après le développement par un fixateur usuel. On donne au Tableau I les résultats obtenus.

B) On reproduit le mode opératoire défini sous A, mais on utilise une composition de traitement qui contient un développateur témoin, le p-aminophénol, et on mesure ensuite la densité maximale de l'image de colorant formée, ainsi que la masse d'argent développé pendant 1 mn.

5 Exemple 2

On procède suivant le procédé décrit à l'exemple 1, si ce n'est que le développateur chromogène que l'on utilise dans la composition de traitement est l'anhydro hydroxyde de N (hydroxy-2 méthyl-3 amino- 5 benzoyl)N'méthyl-N'- $\gamma$ -sulfopropyl pipérazinium (composé n° 2).

10 On donne au tableau I les résultats obtenus.

Exemple 3

On procède suivant le procédé décrit à l'exemple 1, si ce n'est que le développateur chromogène que l'on utilise dans la composition de traitement visqueuse est le bromhydrate de bromure de N(hydroxy-2 méthoxy-4 amino-5 benzoyl)N-N' diméthyl pipérazinium (composé n° 3).

15 On donne au tableau I les résultats obtenus.

Exemple 4

On procède suivant le procédé décrit à l'exemple 1, si ce n'est que l'on utilise le bromure de N(hydroxy-2 bromo-4 amino-5 benzoyl)N-N' diméthyl pipérazinium (composé n° 4).

20 On donne au tableau I les résultats obtenus.

Exemple 5

On procède suivant le procédé décrit à l'exemple 1, si ce n'est que l'on utilise le bromure de N (hydroxy-2- bromo-3 méthyl-4 amino- 5 benzoyl)NN' diméthyl pipérazinium (composé n° 6).

25 On donne au tableau I les résultats obtenus.

TABLEAU I

	Dévelop. argentique mg Ag°/dm <sup>2</sup> 1 mn	Voile mg Ag°/dm <sup>2</sup>	Rendement chromogène D. max/Ag° pH 11,30		
			avec coupleur jaune magenta	avec coupleur magenta	avec coupleur (bleu-vert)
Produit de référence p-aminophénol	7,1	0,70	0,28	0,29	0,27
Composé n° 1	6,40	0,57	0,91	1,35	0,91
Composé n° 2	5,37	0,17	0,91	0,96	0,85
Composé n° 3	4,71	0,19	0,84	1,27	0,87
Composé n° 4	2,09	0,23	0,87	1,00	0,73
Composé n° 6	2,75	0,12	0,80	0,72	0,63

Les résultats consignés au tableau I montrent que le développateur chromogène selon l'invention permet d'obtenir une image de colorant de bonnes caractéristiques sensitométriques.

Exemple 6

5 On prépare un produit photographique négatif, comprenant une couche d'émulsion photosensible aux halogénures d'argent dont le titre en argent est de  $10 \text{ mg/dm}^2$  et le titre en gélatine est de  $25 \text{ mg/dm}^2$ , et qui ne contient pas de coupleur, appliquée sur un support de triacétate de cellulose. On expose le produit photographique dans un sensitomètre à densité variable, puis on le traite au contact d'une feuille transparente réceptrice d'image qui contient un mordant comme à l'exemple 5, pendant 1 mn, à une température de  $23^\circ\text{C}$ , par une composition de traitement visqueuse comprenant :

	- NaOH	0,5 M
15	- hydroxyéthylcellulose (agent épaississant)	10 g/l
	- pipéridino-hexose-réductone	0,8 g/l

et 0,05 M d'un développateur chromogène choisi dans le groupe constitué par :

- le para-aminophénol (témoin 1)
- 2 (pipéridino-carbonyle)-4 amino-6 méthyl-phénol (témoin 2)
- 20 - le para-toluène sulfonate de N' (hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl) N-N diméthyl pipérazinium
- l'anhydro hydroxyde de N (hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl) N' méthyl N'- $\gamma$ -sulfopropyl pipérazinium
- le bromhydrate du bromure de N (hydroxy-2 méthoxy-4 amino-5 benzoyl)-N-25 N' diméthyl pipérazinium
- le bromure de N (hydroxy-2 bromo-3 méthoxy-4 amino-5 benzoyl) N'N' diméthyl pipérazinium
- le bromure de N (hydroxy-2 bromo-3 méthyl-4 amino-5 benzoyl) N'N' diméthyl pipérazinium et,
- 30 - des composés voisins, lorsque ceux-ci sont disponibles, qui ne contiennent pas de groupement ammonium quaternaire (témoins 3 à 6).

On sépare ensuite la feuille réceptrice, on lave cette feuille et on la sèche, puis on mesure la densité correspondant au voile d'autocopulation. Sur le négatif argentique que l'on a fixé après le développement par un fixateur usuel, on mesure la masse d'argent développé.

On donne au tableau II les résultats obtenus.

TABLEAU II

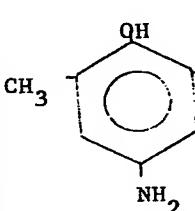
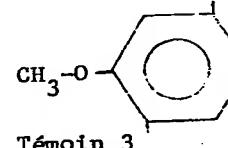
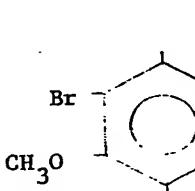
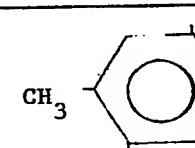
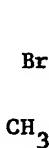
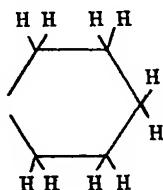
	Densité résiduelle en transmission dans le bleu	Ag développé mg/dm <sup>2</sup>
Témoin 1 : p-aminophénol	0,47	7,75
 Témoin 2	0,05	7,31
Composé n° 1	0,00	6,79
Composé n° 2	0,03	5,46
Composé n° 3	0,00	5,17
 Témoin 3	0,34	7,12
Composé n° 4	0,00	1,45
 Témoin 4	0,07	2,78
Composé n° 5	0,00	5,41
 Témoin 5	0,12	6,44

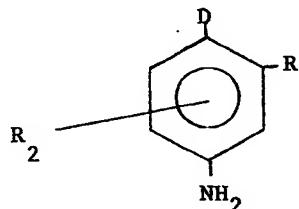
TABLEAU II (suite)

Composé n° 6	0,00	2,61
  Témoin n° 6	0,16	4,53

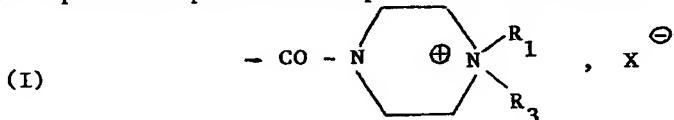
Ces résultats montrent que la quantité d'espèce colorée parasite obtenue avec le révélateur de l'invention est inférieure à la quantité obtenue avec le p-aminophénol usuel.

## REVENDICATIONS

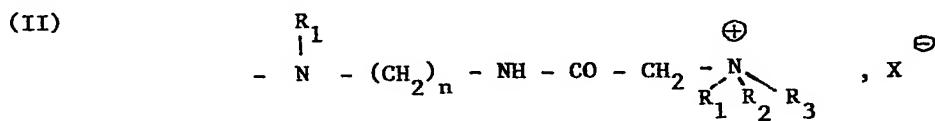
1 - Nouveaux composés chimiques du groupe des anilines para-substituées, caractérisés en ce qu'ils correspondent à la formule suivante :



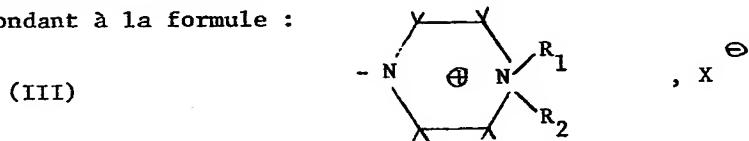
où D est un groupe hydroxyle, amino substitué ou pipérazinium et R<sub>2</sub> un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alkoxy et R un groupe pipérazinium carbonyle lorsque D est un groupe hydroxyle, R étant un groupe R<sub>2</sub> lorsque D est un groupe amino substitué ou pipérazinium, le groupe pipérazinium carbonyle représenté par R correspondant à la formule :



le groupe amino substitué représenté par D correspondant à la formule :



(n étant égal à 0,1 ou 2), et le groupe pipérazinium représenté par D correspondant à la formule :



R<sub>1</sub> représentant dans les formules précédentes un groupe alkyle, R<sub>3</sub> un groupe alkyle ou sulfoalkyle et X<sup>⊖</sup> un anion, cet anion étant inclus dans R<sub>3</sub> lorsque celui-ci représente un groupe sulfoalkyle.

2 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par le paratoluène sulfonate de N'-(hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl)-N,N-diméthyl-pipérazinium.

- 3 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par l'anhydro hydroxyde de N-(hydroxy-2 méthyl-3 amino-5 benzoyl) N'-méthyl-N<sup>1</sup>-sulfopropyl pipérazinium.
- 4 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par le bromhydrate du bromure de N-(hydroxy-2 méthoxy-4 amino-5 benzoyl)N',N'-diméthyl pipérazinium.
- 5 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par le bromure de N-(hydroxy-2 bromo-3 méthoxy-4 amino-5 benzoyl) N',N'-diméthyl pipérazinium.
- 6 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par le bromhydrate du bromure de N(hydroxy-2 méthyl-4 amino-5 benzoyl)N'N'diméthyl pipérazinium.
- 7 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par le bromure de N-(hydroxy-2 bromo-3 méthyl-4 amino-5 benzoyl) N',N'-diméthylpipérazinium.
- 8 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par le di-paratoluène sulfonate de N-(paraaminophényl)N',N'-diméthyl pipérazinium.
- 9 - Composé chimique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par le bromure de  $\beta$ -(N-éthyl p-amino métatoluidino)éthylacétamido]-triéthylammonium.
- 10 - Révélateur chromogène pour la photographie en couleurs, caractérisé en ce qu'il contient, à libre de développateur chromogène, un composé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 11 - Procédé pour former une image photographique en couleurs par diffusion-transfert, par exposition suivant une image, d'un produit photosensible qui comprend un support sur lequel est appliquée au moins une couche d'émulsion photographique aux halogénures d'argent à laquelle est associé un coupleur formateur de colorant, au cours duquel procédé on traite le dit produit par une composition basique en présence du développateur chromogène pour obtenir

THIS PAGE BLANK (USPTO)

une répartition suivant une image d'un colorant diffusible qu'on laisse diffuser vers une couche réceptrice de colorant, caractérisé en ce que le développateur chromogène est un composé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9.

THIS PAGE BLANK (USPTO)